

[Synthesis, 1983, 849]

**A New Method for the Preparation of 7, 9-Disubstituted
8-Oxoadenines**

KEIJI KAMEYAMA, MAGOICHI SAKO, KOSAKU HIROTA,
YOSHIFUMI MAKI

7, 9-ジ置換-8-オキソアデニン類の新しい合成

亀山啓司, 酒向孫市, 広田耕作, 牧 敬文

従来の 7-alkyl-8-oxoadenine 類の合成法は、収率が低く、簡便さに欠ける。今回、著者らは 7,9-diakyladeninium 塩の酸化反応を利用した 7,9-dialkyl-8-oxoadenine 類の簡便な合成法を見出した。

すなわち、N⁶-benzoyl-9-alkyladenine 類とハロゲン化アルキルとの反応によって容易に合成できる N⁶-benzoyl-7, 9-dialkyladeninium 塩 (1) を酢酸中、30%過酸化水素で酸化すると、対応する 7, 9-dialkyl-8-oxoadenine 類 (2) が高収率で得られた。2 は 1 を酸素雰囲気下、光照射することによっても得られた。

この合成法はアデノシン類にも応用可能である。例えば、N⁶-benzoyl-7-methyl-9-(2, 3-O-isopropylidene-β-D-ribofuranosyl) adeninium iodide を酢酸中、過酸化水素で酸化すると、対応する 8-oxoadenosine 誘導体とその 5'-アセチル体がそれぞれ、70%と26%収率で得られた。次いで、これらの混合物を sodium methoxide で処理し、さらに10%酢酸で処理すると、7-methyl-8-oxoadenosine が高収率で得られた。

[Heterocycles, 20, 1001 (1983)]

**Studies Related to β-Lactam Antibiotics. Part 8*. A Facile
Acid-catalyzed Ring Transformation of 1-Dethia-1-oxa-5-
epiisoanhydropenicillins into Oxazolinones**

MAGOICHI SAKO, KAZUKI AKIRA, KOSAKU HIROTA,
YOSHIFUMI MAKI

β-ラクタム系抗生物質に関する研究。第8報*。

1-Dethia-1-oxa-5-epiisoanhydropenicillin 誘導体から

Oxazolinone 誘導体への酸触媒存在下での容易な環変換反応

酒向孫市, 明楽一己, 広田耕作, 牧 敬文

penicillin G から容易に合成できる 1-dethia-1-oxa-5-epiisoanhydropenicillin 誘導体 (1) は、天然由来の β-ラクタマーゼ阻害剤 clavuronic acid (2) の母核である 4-oxa-1-azabicyclo [3,2,0] heptan-7-one (clavam) 環を含んでいる。しかし、その側鎖と立体配置は 2 のものとは異なっている。

1 は、そのアシルアミノ側鎖の分子内関与により、酸触媒存在下で容易に環変換して oxazolinone 誘導体 (3) を与えた。なお、得られた 3 は幾何異性体の混合物であった。

本環変換反応における clavam 環の開裂様式は、β-ラクタマーゼによる 2 の環開裂様式とある程度一致している。

* 第7報: J. Chem. Soc., Perkin I, 1981, 2087